

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64176 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/48,**
7/50, C11D 17/00

[DE/DE]: Edmundstrasse 26, 47829 Krefeld (DE).
MEYER ZU SCHLOCHTERN-MARIC, Katrin
[DE/DE]: Dohlenweg 15, 49324 Melle (DE). **WADLE,**
Armin [DE/DE]; Willbecker Strasse 105, 40699 Erkrath
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/01882**

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. Februar 2001 (20.02.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CA, CN, CZ,
HU, JP, MX, NO, PL, SK, US.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 09 252.7 1. März 2000 (01.03.2000) **DE**

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHOLZ, Wolfhard**

(54) Title: **SKIN CLEANSING GEL HAVING A HEATING EFFECT**

(54) Bezeichnung: **WÄRMENDES HAUTREINIGUNGSGEL**

(57) Abstract: The invention relates to a cleansing gel which releases hydration heat when mixed with water. Said cleansing gel contains at least 40 wt. % of hydroxyl compounds that can be mixed with water, at least 5 wt. % of surfactants, at least 5 wt. % of dispersed particle-shaped water-soluble salts having negative solution enthalpy in water, and at least 0.1 wt. % of a dissolved water-soluble thickener or at least 1 wt. % of a dispersed particle-shaped inorganic thickener. Due to generation of heat on the skin, the inventive skin cleansing gel exhibits an improved cleansing of the skin, an increased release of fragrance and imparts a pleasant touch to the skin.

(57) Zusammenfassung: Ein Reinigungsgel, das beim Vermischen mit Wasser Hydrationswärme freisetzt und wenigstens 40 Gew.-% wassermischbare Hydroxylverbindungen, wenigstens 5 Gew.-% Tenside, wenigstens 5 Gew.-% dispergierte, teilchenförmige wasserlösliche Salze mit negativer Lösungsenthalpie in Wasser sowie wenigstens 0,1 Gew.-% eines gelösten, wasserlöslichen Verdickungsmittels oder wenigstens 1 Gew.-% eines dispergierten, teilchenförmigen, anorganischen Verdickungsmittels enthält, bewirkt aufgrund der Wärmeentwicklung auf der Haut eine verbesserte Reinigung, eine erhöhte Duftfreisetzung und ein angenehmes sensorisches Hautgefühl.

WO 01/64176 A1

„Wärmendes Hautreinigungsgel“

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsgel zur schonenden Reinigung der Haut, das bei der Anwendung mit Wasser vermischt wird und dabei Wärme freisetzt. Durch die freigesetzte Wärme kommt es zu einem sensorisch angenehmen Hauteindruck, einer Verbesserung des Reinigungseffektes, zu einer erhöhten Freisetzung der Duftstoffe und zu einer verbesserten Wirkung enthaltender hautkosmetischer Wirkstoffe.

Die Verwendung von wasserfreien Salzen mit negativer Lösungsenthalpie, die beim Lösen in Wasser Hydrationswärme freisetzen, zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen, die sich bei der Anwendung erwärmen, ist mehrfach beschrieben worden. Aus DE 2317140 C2 sind wässrige Haut- und Haarbehandlungsmittel bekannt, die kurz vor der Anwendung durch Hinzufügen von Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat erwärmt werden. In DE 19624870 A1 und WO 97102802 A2 sind Zahnpflegemittel beschrieben, die bei Zutritt von Wasser oder Speichel beim Bürsten der Zähne Wärme freisetzen. In WO 93/08793 A1 ist ein Hautreinigungsmittel beschrieben, das z. B. als Gesichtsmaske angewendet werden kann und als wärmefreisetzende Komponente ein entwässertes Molekularsieb in einem wasserfreien Träger enthält.

Diese bekannten Zubereitungen sind aber zur Anwendung als Hautreinigungsmittel, z. B. in Form flüssiger oder pastenförmiger Zubereitungen vom Typ einer Flüssigseife oder einer Waschpaste weniger geeignet, da sie nicht genügend Schaum entwickeln und keine befriedigende Reinigung auch stärker verschmutzter Haut damit erzielt wird.

Es bestand daher ein Bedürfnis, ein Hautreinigungsmittel in Form einer gelförmigen, flüssigen bis hochviskosen Zubereitung zu entwickeln, das sich wie eine übliche Flüssigseife oder eine Handwaschpaste anwenden läßt und dabei einen voluminösen Schaum und gleichzeitig so viel Wärme entwickelt, daß ein sensorisch angenehmes Hautgefühl und eine porentiefe Reinigung der Haut erreicht wird.

Die gestellte Aufgabe wurde gelöst durch ein Reinigungsgel, das beim Vermischen mit Wasser Hydrationswärme freisetzt, bestehend aus einem wasserfreien flüssigen Träger und darin dispergierten Pulverkomponenten und gekennzeichnet durch einen Gehalt von

- (A) wenigstens 40 Gew.-% wassermischbaren Hydroxylverbindungen, ausgewählt aus Glycolen, Glycolethern und Polyolen mit jeweils 2 bis 6 C-Atomen, Polyalkylenglycolen mit Molekulargewichten bis 1000 D und Gemischen davon
- (B) wenigstens 5 Gew.-% anionischen, zwitterionischen, amphoteren oder nichtionischen Tensiden,
- (C) wenigstens 5 Gew.-% dispergierten, teilchenförmigen, wasserlöslichen Salzen mit negativer Lösungsenthalpie (in Wasser) sowie
- (D) wenigstens 0,1 Gew.-% eines im Träger gelösten wasserlöslichen Verdickungsmittels oder wenigstens 1 Gew.-% eines im Träger dispergierten teilchenförmigen Verdickungsmittels oder beiden.

Als wasserfrei wird dabei eine Trägerflüssigkeit angesehen, die so wenig Wasser enthält, daß keine nennenswerte Hydratisierung der darin dispergierten hydratisierenden Salze erfolgt.

Wassermischbare Hydroxylverbindungen im Sinne der Erfindung sind vor allem Glycole, Glycolether und Polyole mit jeweils 2-6 C-Atomen. Geeignete Glycole sind daher Ethylenglycol, Propandiole und Butandiole. Geeignete Glycolether sind z. B. Ethylglycol, Ethyldiglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol und Dipropylenglycol. Geeignete Polyole sind z. B. Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Diglycerin und Sorbit. Geeignete Polyalkylenglycole sind z. B. die flüssigen Polyethylenglycole, die Polypropylenglycole und die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Propylenglycol oder an Polypropylenglycole, jeweils mit Molekulargewichten bis ca. 1000 D. Einwertige Alkohole wie z. B. Ethanol oder Isopropanol können ebenfalls in begrenzten Mengen bis ca. 5 Gew.-% enthalten sein.

Bevorzugt sind solche wassermischbaren Hydroxylverbindungen in einer Menge von 50 - 70 Gew.-% des Reinigungsgels enthalten. Durch die Art und Menge der wassermischbaren Hydroxylverbindungen läßt sich die Konsistenz sowie das Löse- und Dispergierverhalten des Trägers beeinflussen. Darüber hinaus haben einige dieser Hydroxylverbindungen ebenfalls eine negative Mischungsenthalpie mit Wasser, d. h. beim Mischen mit Wasser wird Wärme freigesetzt. Aus diesem Grund ist es bevorzugt, Mischungen von zwei oder mehr unterschiedlichen Hydroxylverbindungen einzusetzen um ein optimales Anwendungsprofil zu erhalten. Gemische von Propylenglycol-1,2, Butylenglycol-1,3, Polyethylenglycol und Ethoxy-diglycol sind besonders bevorzugt geeignete Träger.

Als anionische Tenside eignen sich alle oberflächenaktiven Stoffe, deren Oberflächenaktivität durch ein Anion bedingt ist, das sich durch eine bevorzugt lineare Alkyl- oder Acylgruppe mit 10-18 C-Atomen auszeichnet, die mit einer Sulfat-, Sulfonat-, Phosphat- oder Carboxylat-Gruppe verknüpft ist. Bevorzugt eignen sich schäumende anionische Tenside wie z. B. die Alkylsulfate, die Alkansulfonate, die Alpha-Olefinsulfonate, die Acylisethionate, die Acyltauride, die Acylsarkoside, die Sulfobernsteinsäuremonoalkylester-Salze, die Alkylpolyglycolethercarboxylate, in Form ihrer Alkali-, Magnesium-, Ammonium- oder Alkanolammoniumsalze. Bevorzugt werden solche anionischen Tenside eingesetzt, die in wasserfreier, feinteiliger Form zugänglich sind. Dies sind in der Regel die Natriumsalze der genannten Aniontenside. Als zwitterionische Tenside eignen sich vor allem die Betain-Tenside, z. B. das C₁₂-C₁₈-Alkyl-dimethyl-acetobetain, das Kokoamidopropyl-dimethyl-acetobetain, Imidazoliniumbetaine und Sulfobetaine mit einer bevorzugt linearen Alkyl- oder Acylgruppe mit 10-18 C-Atomen. Bevorzugt geeignet sind vor allem solche Betain-Tenside, die in wasserfreier, feinteiliger Form verfügbar sind. Ein besonders geeignetes Produkt ist z. B. das als Tego Betain CKD im Handel erhältliche

Kokoamidopropylbetain	(N,N-Dimethyl-N-
(lauroylamidopropyl)ammoniumacetobetain).	

Als ampholytische Tenside werden solche oberflächenaktiven Stoffe verstanden, die neben einer bevorzugten linearen Alkyl- oder Acylgruppe mit 8-18 C-Atomen eine proteinierbare Aminogruppe und eine Carboxylgruppe enthalten und zur Ausbildung innerer

Salze befähigt sind. Geeignete ampholytische Tenside sind z. B. N-(C₁₂-C₁₈)-alkyl-N-methyl-glycin,

N-(C₁₂-C₁₈)-acylaminopropyl-N-methyl-glycin, N-(C₁₂-C₁₈)-acyl-aminoethyl-N-methyl-glycin, N-(C₁₂-C₁₈)-acylaminopropyl-N-hydroxyethyl-glycin, 2-(C₁₂-C₁₈)-alkyl-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazolin und 2-N-(C₈-C₁₈)-alkylaminoethancarbonsäure.

Als nichtionische Tenside werden solche Tenside verstanden, die eine lipophile, bevorzugt lineare Alkyl- oder Acylgruppe mit 8-22 C-Atomen und als hydrophile Gruppe einen Glucosid- oder Polyglucosidrest, einen Glycerin- oder Polyglycerinrest, einen Sorbitanrest oder einen Polyglycoletherrest oder mehrere dieser Reste enthalten. Geeignete nichtionogene Tenside sind vor allem solche, die in wasserfreier Form zur Verfügung stehen, z. B. die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Fettsäuremono- oder diglyceride, an Fettsäurealkanolamide, an Sorbitanfettsäureester, an Methylglucosidfettsäureester oder an Alkylglucoside. Eine weitere besonders geeignete Gruppe nichtionischer Tenside sind die Siliconcopolyole, die z. B. unter der Handelsbezeichnung Dow Corning Surfactant (Dow Corning) oder Abil (Goldschmidt) im Handel sind.

In einer bevorzugten Ausführung enthält das erfindungsgemäße Reinigungsgel als Tensid ein im Träger dispergiertes, anionisches oder zwitterionisches Tensid oder ein Gemisch solcher Tenside in einer Menge von 10-30 Gew.-%.

Als hydratisierende Salze mit negativer Lösungsenthalpie sind solche wasserlöslichen Salze zu verstehen, die sich in Wasser unter Wärmeentwicklung lösen. Dies ist in der Regel dann der Fall, wenn bei der Auflösung Hydrate gebildet werden und die Bildungswärme dieser Hydrate größer ist als die zur Überwindung der Gitterenergie verbrauchte Wärme. In der Regel handelt es sich dabei um ganz oder teilweise dehydratisierte Salze, die in Wasser Hydrate bilden. Solche Salze sind z. B. Ortho- und Pyrophosphate, Carbonate und Sesquicarbonat, Borate, Chloride und Sulfate von Alkalimetallen, z.B. des Natriums. Geeignete Salze sind auch Alkalimetall-citrate und -acetate. Weitere geeignete

Salze sind Zinkcitrat, Zinksulfat, Zinknitrat, Calciumchlorid, Calciumsulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat und Aluminiumsulfat.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung ist als hydratisierendes Salz Natrium, Magnesium- oder Aluminiumsulfat oder ein Gemisch davon in einer Menge von 5 - 20 Gew.-% enthalten. Dabei ist darauf zu achten, daß Salze mit hoher Lösungswärme nicht in zu hoher Dosierung eingesetzt werden, damit es bei der Anwendung nicht zu einer unangenehmen Hitzeentwicklung auf der Haut kommt. Daher sollte z. B. Mg SO_4 (wasserfrei) in Mengen von nicht mehr als 15 Gew.-% eingesetzt werden.

Die gelartige Konsistenz des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels läßt sich durch den Einsatz geeigneter Verdickungsmittel steuern. Bevorzugt sollte die Viskosität des Produktes höher als 2 Pa·s (gemessen mit einem Brookfield Rotationsviskosimeter, Typ RTV-Helipath, Spindel D, bei 20 UpM, 20°C) liegen. Für die Anwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsgels aus Tuben oder flexiblen Kunststoff-Spendefläschchen ist eine Viskosität von mehr als 5 Pa·s, insbesondere von 10-50 Pa·s, bevorzugt.

Die im Träger gelösten Verdickungsmittel sind üblicherweise organische Hydrocolloide, also natürliche oder synthetische Polymere, die in Wasser quellbar oder löslich sind und die sich in der im wesentlichen aus den vorgenannten Hydroxyverbindungen bestehenden Trägerflüssigkeit lösen lassen. Geeignete gelöste Verdickungsmittel sind z. B. nichtionische Polysaccharidderivate wie z. B. Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylstärke, Hydroxypropylguar oder synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol oder Polyacrylamid. In einer bevorzugten Ausführung ist in dem erfindungsgemäßen Reinigungsgel als im Träger gelöstes Verdickungsmittel ein nichtionogenes Polysaccharidderivat in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten.

Als im Träger dispergierte, teilchenförmige Verdickungsmittel werden z. B. Schichtsilicate wie z. B. Tone (Kaoline, Montmorillonite) oder amorphe Kieselsäuren wie z. B. pyrogene Kieselsäuren (Aerosil) oder besonders feinteilige Gelkieselsäuren verwendet. In einer bevorzugten Ausführung enthält das erfindungsgemäße Reinigungsgel als im Träger

dispergiertes Verdickungsmittel eine amorphe Kieselsäure in einer Menge von 1-5 Gew.-%.

Darüber hinaus können in dem Reinigungsgel auch andere, weniger verdickende aber adsorptiv wirksame, pulverförmige Stoffe enthalten sein, die sich durch eine große Oberfläche, also durch eine relativ niedrige Teilchengröße auszeichnen. Solche Stoffe können anorganische Pulver wie z. B. Talkum, Veegum, Zeolithe Aluminiumoxide oder nanopartikuläre Salze sein. Es kann sich aber auch um organische, feinteilige Adsorbentien wie z. B. Cellulose, modifizierte Stärke oder Polymerpulver wie z. B. Polyamidpulver handeln. In einer bevorzugten Ausführung enthält das erfindungsgemäße Reinigungsgel zusätzlich zu den obligatorischen Komponenten wenigstens 3 Gew.-% eines teilchenförmigen, inerten Adsorptionsmittels. Ein besonders bevorzugtes teilchenförmiges Adsorptionsmittel ist Talkum, das in Mengen von 3 - 30 Gew.-% in dem Reinigungsgel enthalten sein kann.

In einer besonders bevorzugten Ausführung enthält das erfindungsgemäße Reinigungsgel

45 - 55	Gew.-%	eines Gemisches aus 1,2-Propylenglycol oder 1,2-Butylenglycol, Polyethylenglycol und Ethoxydiglycol
10 - 30	Gew.-%	dispergierte anionische oder zwitterionische Tenside
0,5 - 5	Gew.-%	gelöste nichtionische Tenside
5 - 20	Gew.-%	Natriumsulfat, Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat oder eines Gemisches davon
0,1 - 0,5	Gew.-%	gelöste, nichtionische Celluloseether
1 - 5	Gew.-%	amorphe Kieselsäure und
3 - 20	Gew.-%	Talkum

Zusätzlich zu den genannten Komponenten können in dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel weitere in Körperreinigungsmitteln übliche Hilfsmittel und Zusätze enthalten sein. Solche Zusätze dienen der Verbesserung der Hautverträglichkeit und der kosmetischen Sensorik ganz allgemein. Geeignete Stoffe sind z. B. Feuchthaltemittel wie z. B.

Pyrrolidoncarbonsäure, keratolytische und hautweichmachende Komponenten wie z. B. Harnstoff, Allantoin, rückfettende Komponenten wie z. B. emulgierte Lipidkomponenten und Silikone, dispergierte Fette und Wachse, insbesondere solche, die in mikroemulgierter oder nanopartikulärer Form vorliegen, Vitamine wie Tocopherol, Retinol oder Ascorbinsäure, Panthenol oder Biotin, wasserlösliche Proteinderivate, Duftstoffe, Farbstoffe und Perlglanzpigmente.

Weitere Hilfsmittel, die vorwiegend der Lagerstabilität dienen, sind z. B. Konservierungsstoffe, Komplexbildner, pH-Regulatoren und Puffersubstanzen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Reinigungsgele erfolgt durch einfaches Vermischen der Komponenten unter Erwärmen. Dabei legt man die flüssigen Trägerkomponenten, also die Hydroxylverbindungen vor und löst oder dispergiert darin die Verdickungsmittel, dann fügt man nacheinander die löslichen, nichtionischen Tenside, die pulverförmigen, zu dispergierenden Tenside, die Adsorbentien und zuletzt die hydratisierenden Salze zu. Es empfiehlt sich, dabei in einer geschlossenen Anlage unter leichtem Unterdruck zu arbeiten, damit im Produkt keine Luft eingeschlossen wird und nicht zu viel Luftfeuchtigkeit zutreten kann.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern:

Beispiele

Es wurden folgende Zusammensetzungen hergestellt (Anteil in Gew.-%):

	1	2	3	4	5
1,2-Propylenglycol	-	25	30	25	25
1,3-Butylenglycol	35	-	-	5	-
Polyethylenglycol 400	10	20	20	15	25
Ethoxydiglycol	8,0	10	10	5,0	10
Glycerin	3,0	2,0	2,0	2,0	-
Dow Corning® 193	1,0	1,0	-	1,0	1,0
Cetiol® HE	-	1,0	1,5	-	2,0
Elfan® AT 84	5,0	-	10	20	-
Tego Betain® CKD	-	15	10	-	15
Sulfosuccinat 128 P	15,0	-	3,0	-	5,0
Parfümöl	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Klucel® M	-	0,2	0,2	0,3	0,3
Steasilk® 5-GG-HT	3,7	11,3	-	16,4	4,4
Neosil® CT 11	-	2,5	-	-	2,0
Aerosil® 200	4,0	-	3,0	2,0	-
Na ₂ SO ₄	15	-	-	-	-
Mg SO ₄	-	12	10,0	8,0	-
(Al) ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	-	10
Viskosität (Pa·s) (Brookfield, Type RTV, Spindel D, 20 UpM, 20°C)	38	4	11	29	9

Es wurden folgende Handelsprodukte verwendet:

Cetiol® HE (Cognis Deutschland):

Glycerin +7,3 EO-Kokosfettsäureester

Elfan® AT 84 (Akzo Nobel):

Kokosacylisethionat, Na-Salz
(Pulver 84 Gew.-% AS)

Tego Betain® CKD (Goldschmidt):	Kokosacylamidopropyl-Betain (Pulver 82 Gew.-% AS)
Sulfosuccinat 128 P (Cognis Deutschland):	Sulfobernsteinsäure-monofettalkyl (C ₁₂₋₁₈)-ester, Di-Na-Salz (Pulver, 90 % AS)
Klucel® M (Hercules):	Hydroxypropylcellulose (Pulver)
Steasilk® 5-GG-HT (Luzenac, NV):	Talkum (Pulver)
Neosil® CT11: (Crosfield)	Kieselsäure, amorph
Aerosil® 200 (Degussa):	Kieselsäure, pyrogen, amorph

Patentansprüche

1. Reinigungsgel, das beim Vermischen mit Wasser Hydrationswärme erzeugt, bestehend aus einem wasserfreien, flüssigen Träger und darin dispergierten Pulverkomponenten, gekennzeichnet durch einen Gehalt von
 - (A) wenigstens 40 Gew.-% wassermischbaren Hydroxylverbindungen, ausgewählt aus Glycolen, Glycolethern, Polyolen mit jeweils 2 - 6 C-Atomen, Polyalkylenglycolen mit mittleren Molekulargewichten bis 1000 D und Gemischen davon
 - (B) wenigstens 5 Gew.-% anionischen, zwitterionischen, ampholytischen oder nichtionischen Tensiden
 - (C) wenigstens 5 Gew.-% dispergierten, teilchenförmigen, wasserlöslichen Salzen mit negativer Lösungsenthalpie (in Wasser) sowie
 - (D) wenigstens 0,1 Gew.-% eines im Träger gelösten, wasserlöslichen Verdickungsmittels oder wenigstens 1 Gew.-% eines im Träger dispergierten teilchenförmigen Verdickungsmittels
2. Reinigungsgel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wassermischbaren Hydroxylverbindungen in einer Menge von 50 - 70 Gew.-% enthalten sind.
3. Reinigungsgel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Tensid ein im Träger dispergiertes anionisches oder zwitterionisches Tensid oder ein Gemisch solcher Tenside in einer Menge von 10 - 30 Gew.-% enthalten ist.
4. Reinigungsgel gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, das als hydratisierendes Salz Natrium, Magnesium- oder Aluminiumsulfat oder ein Gemisch davon in einer Menge von 5 - 20 Gew.-% enthalten ist.

5. Reinigungsgel gemäß einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß als im Träger gelöstes Verdickungsmittel ein nichtionogenes Polysaccharidderivat in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-% enthalten ist.
6. Reinigungsgel gemäß einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß als im Träger dispergiertes Verdickungsmittel eine amorphe Kieselsäure in einer Menge von 1 - 5 Gew.-% enthalten ist.
7. Reinigungsgel gemäß einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich wenigstens 3 Gew.-% eines teilchenförmigen inerten Adsorptionsmittels enthalten ist.
8. Reinigungsgel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt von

45 - 55	Gew. %	eines Gemisches aus Propylenglycol oder Butylenglycol, Polyethylenglycol und Ethoxydiglycol
10 - 30	Gew. %	eines dispergierten anionischen oder zwitterionischen Tensids
0,5 - 5	Gew. %	eines gelösten nichtionischen Tensids
5 - 20	Gew. %	Magnesiumsulfat oder Natriumsulfat
0,1 - 0,5	Gew. %	eines gelösten nichtionischen Celluloseesters
1 - 5	Gew. %	einer amorphen Kieselsäure
3 - 20	Gew. %	Talkum

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/01882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/48 A61K7/50 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 791 366 A (PROCTER & GAMBLE) 14 May 1973 (1973-05-14) * siehe auch das gesamte Dokument * claims ---	1-3,6
X	DE 196 24 870 A (HENKEL KGAA) 2 January 1998 (1998-01-02) cited in the application the whole document ---	1,2,4,6
X	EP 0 518 721 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 16 December 1992 (1992-12-16) page 4, line 39 - line 51; claim 1 ---	1-3,5
X	US 5 747 004 A (GIANI PAOLA ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) the whole document --- -/-	1,2,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2001

Date of mailing of the international search report

24/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Minas, S

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01882

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 950 400 A (KAO CORP) 20 October 1999 (1999-10-20) claims 1,3,6; examples 5-7 ---	1
X	WO 97 30148 A (NOVONORDISK AS ;PRENTOE ANNETTE (DK); BISGAARD FRANTZEN HENRIK (DK) 21 August 1997 (1997-08-21) page 40, line 1 - last line ---	1
A	DE 42 27 203 A (KAO CORP GMBH) 7 October 1993 (1993-10-07) the whole document ---	1-8
A	DE 31 41 746 A (BOERGARDTS SACHSENSTEIN GMBH) 5 May 1983 (1983-05-05) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/01882

Continuation of Field 1.2

Claims Nos. 1-3, 4-7 (in part)

Relevant Patent Claims Nos. 1-3 and 5-7 relate to a product that is defined by the following parameters, namely to a "cleansing gel which generates hydration heat when mixed with water, (.....), characterized by having a content of (.....) (C) at least 5 wt. % dispersed, particle-shaped, water-soluble salts having negative solution enthalpy (in water) (....)".

The use of these parameters appears, in the given context, to lack clarity under the terms of PCT Article 6. It is impossible to compare the parameters selected by the applicant with that which discloses the prior art. The absence of clarity is such that it makes it impossible to conduct a *meaningful and complete* search. For this reason, the search was limited to cleansing products that have a content of at least 5 wt. % of those dispersed, particle-shaped, water-soluble salts (having negative solution enthalpy in water), which are referred to in the description on Page 4, third to last line to Page 5, line 2.

The applicant is therefore advised that patent claims or sections of patent claims laid to inventions for which no international search report was drafted normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). Similar to the authority entrusted with the task of carrying out the international preliminary examination, the EPO also does not generally carry out a preliminary examination of subject matter for which no search has been conducted. This is also valid in the case when the patent claims have been amended after receipt of the international search report (PCT Article 19), or in the case when the applicant submits new patent claims pursuant to the procedure in accordance with PCT Chapter II.

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01882

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
BE 791366 A	14-05-1973	GB 1370377 A	16-10-1974
		CA 982011 A	20-01-1976
		DE 2255509 A	30-05-1973
		ES 408365 A	16-11-1975
		FR 2161963 A	13-07-1973
		IE 36836 B	02-03-1977
		IT 970497 B	10-04-1974
		NL 7215386 A,B,	17-05-1973
		US 3981826 A	21-09-1976
DE 19624870 A	02-01-1998	AU 3257497 A	14-01-1998
		WO 9749374 A	31-12-1997
		EP 0910327 A	28-04-1999
		NO 985963 A	18-12-1998
EP 0518721 A	16-12-1992	US 5169553 A	08-12-1992
		AT 125863 T	15-08-1995
		AU 655274 B	15-12-1994
		AU 1701692 A	03-12-1992
		CA 2069987 A	01-12-1992
		DE 69203795 D	07-09-1995
		FI 922487 A	01-12-1992
		NO 922046 A	01-12-1992
		NZ 242843 A	28-03-1995
		PT 100537 A	31-01-1994
		US 5527483 A	18-06-1996
		US 5510048 A	23-04-1996
		US 5545344 A	13-08-1996
US 5747004 A	05-05-1998	AU 6515296 A	10-02-1997
		WO 9702802 A	30-01-1997
		EP 0839021 A	06-05-1998
EP 0950400 A	20-10-1999	JP 11292728 A	26-10-1999
		JP 11310797 A	09-11-1999
		US 2001006659 A	05-07-2001
WO 9730148 A	21-08-1997	AU 725287 B	12-10-2000
		AU 1540697 A	02-09-1997
		CA 2242488 A	21-08-1997
		CN 1211278 A	17-03-1999
		EP 0894128 A	03-02-1999
		JP 2000506119 T	23-05-2000
		US 6106828 A	22-08-2000
DE 4227203 A	07-10-1993	DE 9211006 U	16-12-1993
		AT 110955 T	15-09-1994
		DE 69300008 D	13-10-1994
		DE 69300008 T	26-01-1995
		EP 0586929 A	16-03-1994
		JP 7069835 A	14-03-1995
		US 5538720 A	23-07-1996
DE 3141746 A	05-05-1983	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen

EP 01/01882

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/48 A61K7/50 C11D17/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K C11D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	BE 791 366 A (PROCTER & GAMBLE) 14. Mai 1973 (1973-05-14) * siehe auch das gesamte Dokument * Ansprüche ---	1-3,6
X	DE 196 24 870 A (HENKEL KGAA) 2. Januar 1998 (1998-01-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,2,4,6
X	EP 0 518 721 A (COLGATE PALMOLIVE CO) 16. Dezember 1992 (1992-12-16) Seite 4, Zeile 39 - Zeile 51; Anspruch 1 ---	1-3,5
X	US 5 747 004 A (GIANI PAOLA ET AL) 5. Mai 1998 (1998-05-05) das ganze Dokument ---	1,2,6
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 16. Juli 2001		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 24/07/2001
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Minas, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01882

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 950 400 A (KAO CORP) 20. Oktober 1999 (1999-10-20) Ansprüche 1,3,6; Beispiele 5-7 ----	1
X	WO 97 30148 A (NOVONORDISK AS ;PRENTOE ANNETTE (DK); BISGAARD FRANTZEN HENRIK (DK) 21. August 1997 (1997-08-21) Seite 40, Zeile 1 - letzte Zeile ----	1
A	DE 42 27 203 A (KAO CORP GMBH) 7. Oktober 1993 (1993-10-07) das ganze Dokument ----	1-8
A	DE 31 41 746 A (BOERGARDTS SACHSENSTEIN GMBH) 5. Mai 1983 (1983-05-05) das ganze Dokument -----	1-8

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1-3,4-7 (partially)

Die geltenden Patentansprüche 1-3 und 5-7 sind auf ein Produkt, das mittels folgender Parameter definiert wird, zu beziehen, nämlich auf ein "Reinigungsgel, das beim Vermischen mit Wasser Hydrationswärme erzeugt, (.....), gekennzeichnet durch einen Gehalt von (.....) (C) wenigstens 5 Gew.-% dispergierten, teilchenförmigen, wasserlöslichen Salzen mit negativer Lösungsenthalpie (in Wasser) (.....)".

Die Verwendung dieser Parameter muss im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Art. 6 PCT erscheinen. Es ist unmöglich, die vom Anmelder gewählten Parameter mit dem zu vergleichen, was der Stand der Technik hierzu offenbart. Der Mangel an Klarheit ist dergestalt, daß er eine sinnvolle vollständige Recherche unmöglich macht. Daher wurde die Recherche beschränkt auf Reinigungsprodukte, die einen Gehalt von wenigstens 5 Gew.-% derjenigen dispergierten, teilchenförmigen, wasserlöslichen Salze (mit negativer Lösungsenthalpie in Wasser) enthalten, die in der Beschreibung von Seite 4, drittletzter Zeile bis Seite 5 zweite Zeile erwähnt werden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

RECT AVAIL ARIF COPY

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung en, die zur selben Patentfamilie gehören

tionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01882

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
BE 791366 A	14-05-1973	GB 1370377 A CA 982011 A DE 2255509 A ES 408365 A FR 2161963 A IE 36836 B IT 970497 B NL 7215386 A,B, US 3981826 A	16-10-1974 20-01-1976 30-05-1973 16-11-1975 13-07-1973 02-03-1977 10-04-1974 17-05-1973 21-09-1976
DE 19624870 A	02-01-1998	AU 3257497 A WO 9749374 A EP 0910327 A NO 985963 A	14-01-1998 31-12-1997 28-04-1999 18-12-1998
EP 0518721 A	16-12-1992	US 5169553 A AT 125863 T AU 655274 B AU 1701692 A CA 2069987 A DE 69203795 D FI 922487 A NO 922046 A NZ 242843 A PT 100537 A US 5527483 A US 5510048 A US 5545344 A	08-12-1992 15-08-1995 15-12-1994 03-12-1992 01-12-1992 07-09-1995 01-12-1992 01-12-1992 28-03-1995 31-01-1994 18-06-1996 23-04-1996 13-08-1996
US 5747004 A	05-05-1998	AU 6515296 A WO 9702802 A EP 0839021 A	10-02-1997 30-01-1997 06-05-1998
EP 0950400 A	20-10-1999	JP 11292728 A JP 11310797 A US 2001006659 A	26-10-1999 09-11-1999 05-07-2001
WO 9730148 A	21-08-1997	AU 725287 B AU 1540697 A CA 2242488 A CN 1211278 A EP 0894128 A JP 2000506119 T US 6106828 A	12-10-2000 02-09-1997 21-08-1997 17-03-1999 03-02-1999 23-05-2000 22-08-2000
DE 4227203 A	07-10-1993	DE 9211006 U AT 110955 T DE 69300008 D DE 69300008 T EP 0586929 A JP 7069835 A US 5538720 A	16-12-1993 15-09-1994 13-10-1994 26-01-1995 16-03-1994 14-03-1995 23-07-1996
DE 3141746 A	05-05-1983	KEINE	